



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 45 043 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶
C 03 C 17/34
H 01 J 9/20
G 02 B 1/10

⑳ Aktenzeichen: 196 45 043.8
㉔ Anmeldetag: 31. 10. 96
㉕ Offenlegungstag: 7. 5. 98

⑪

DE 196 45 043 A 1

㉗ **Anmelder:**

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE

㉘ **Vertreter:**

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

㉚ **Erfinder:**

Endres, Klaus, 66424 Homburg, DE; Lindenstruth,
Marion, 66125 Saarbrücken, DE; Mennig, Martin,
66287 Quierschied, DE; Pietsch, Matthias, 35390
Gießen, DE; Schmidt, Helmut, 66130 Saarbrücken,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-stabilen, transparenten, farbigen Beschichtungen

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die
(A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente;
(B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente
enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet.
Als Substrate eignen sich insbesondere Glassubstrate, wobei das Verfahren bei der Beschichtung von (Halogen)lampenkolben und Gasentladungsröhren von besonderem Vorteil ist.

DE 196 45 043 A 1

DE 196 45 043 A 1

1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, insbesondere von (Glas)substraten, die bei ihrer Herstellung und/oder ihrem Gebrauch hohen Temperaturen (z. B. bis zu 900°C) ausgesetzt werden. Beispiele für derartige Substrate sind insbesondere Lampenkolben für Halogen- und Gasentladungslampen sowie entsprechende Vorsatzfilter.

Im Volumen gefärbte Gläser werden durch Einbringen farbiger Ionen der 3d-Elemente, durch Beimengung von Chalkogeniden oder Chalkogenen (Anlauffarbgeläser) oder durch Zusatz von Edelmetallen (kolloidgefärbte Gläser) hergestellt (siehe z. B. W. Vogel, Glaschemie, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1992). Aufgrund der ungenügenden chemischen und thermischen Beständigkeit bzw. der hohen Kosten der Edelmetallionen, die in Konzentrationen von 0,003 bis 0,1 Masse-% der Schmelze zugesetzt werden, sind derartige Gläser für die Herstellung von gefärbten Massenprodukten wie z. B. (Halogen-)Lampenkolben, die aus Kieselglas oder Borosilikatglas gefertigt werden, nicht geeignet.

Farbige (kolloidgefärbte) Beschichtungen auf Glassubstraten können durch Einbringen von färbenden Metallionen, Metall- oder Metalllegierungskolloiden in eine SiO_2 - bzw. TiO_2 -Matrix nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden (siehe z. B. DE-A 43 38 360 und S. Sakka et al., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1994), 2288 (Sol-Gel Optics III), 108-119). Die Nachteile dieser beschriebenen Verfahren liegen, insbesondere bei den TiO_2 -Beschichtungen, in der Verwendung teuer und gesundheitlich nicht unbedenklicher Alkoxide als Matrixbildner; außerdem entstehen beim Trocknen der Beschichtung aufgrund der Verwendung von Beschichtungssolen auf Alkohol-Basis große Mengen an Lösungsmitteldämpfen.

Andere Möglichkeiten zur Färbung von Borosilikat- bzw. Kieselglas-Substraten sind Beschichtungen mit organischen Farbstoffen, Pigmenten oder Interferenzschichten.

Zum Färben von Glassubstraten und speziell von Lampenkolben mit organischen Farbstoffen werden üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Farbstoffe z. B. in einer Alkydharz-, Polyesterharz- oder Polyurethan-Schicht auf die Lampenkolben aufgebracht. Als organische Farbstoffe werden z. B. Phenoxine, Phenothiazine, Triphenylmethan und Anthrachinone verwendet, die zum Teil als Alkoxysilylderivate in eine Tetraethoxysilan (TEOS)/Methyltriethoxysilan (MTEOS)-Matrix eingelagert sind und über Tauchbeschichtung aufgebracht werden (siehe z. B. JP-A-57/182437). In JP-A-04/107260 wird ein Verfahren beschrieben, mit dem gelbe Farben durch eine Pigment (Chinophthalan)- SiO_2 -Beschichtung, die über Chemical Vapor Deposition (CVD) aufgebracht wird, erhalten werden. JP-A-58/156553 offenbart ein Verfahren, bei dem die Beschichtung der Innenseite von Borosilikatglas-Lampen mit γ -Aminopropyltriethoxysilan und einem Polyimid-Harz zu gelben oder amberfarbenen Nebellampen führt. Ebenfalls gelbe Färbungen, für Nebellampen, werden gemäß JP-A-06/001635 durch Einbau eines organischen Pigments in eine TEOS-Schicht erreicht, wobei jedoch keine Aussagen zur Temperaturstabilität gemacht werden. Pigmente in einer organischen Acrylat-Urethan-Matrix führen nach Ausbrennen der organischen Bestandteile bei 780°C zu braungelben Lüsterfarben, die zur Herstellung gelber Nebellampen nicht geeignet sind (siehe DE-A 38 19 413). Der Hauptnachteil dieser mit organischen Farbstoffen oder Pigmenten erzielten Färbungen liegt zum einen in den aufwendigen Beschichtungsverfahren (Beschichtung der Innenseite, CVD), zum anderen in der teilweise ungenügenden thermischen und

2

UV-Stabilität der verwendeten organischen Farbstoffe. Ein weiterer Nachteil liegt auch hier zum Teil in der Verwendung der oben erwähnten teuren Alkoxide, die üblicherweise als alkoholische Lösungen eingesetzt werden.

Interferenzfärbungen werden durch Mehrfachbeschichtungen mit hochbrechenden TiO_2 -, Ta_2O_5 - und ZrO_2 - und niedrigbrechenden SiO_2 - bzw. SnO_2 -Schichten, die alternierend übereinander vorgesehen werden, erhalten (siehe z. B. JP-A-07/078601 und JP-A-02/250201). Der Schichtauftrag kann über Sputtern, Tauchen, CVD oder über Heißsprühtechniken erfolgen. Über Interferenzschichten werden bislang vorwiegend gelbe Lampen hergestellt. Nachteil dieses Verfahrens ist, daß zum Erreichen der gewünschten Färbungen z. B. für gelbe Schichten Mehrfachbeschichtungen mit bis zu acht Beschichtungsvorgängen erforderlich sind. Darüber hinaus finden auch hier im Falle der Naßbeschichtungstechniken Alkoxide Verwendung.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren wurde erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur- und UV-stabilen, transparenten, farbigen Beschichtungen auf Substraten, insbesondere Glassubstraten (z. B. Lampenkolben und Gasentladungsröhren), gefunden, das den Vorteil bietet, daß zur Herstellung der farbigen Schichten die Matrix nicht durch Hydrolyse einer Metallverbindung mit hydrolytisch abspaltbaren Alkoxygruppen in einem organischen (in der Regel alkoholischen) Lösungsmittel mit anschließender Polykondensation gebildet wird, sondern daß die Matrix durch thermische Behandlung von wäßrigen Lösungen oder Solen von matrixbildenden Elementverbindungen entsteht. Darüber hinaus ist es im Gegensatz zu den oben genannten Beschichtungsverfahren hierbei möglich, in nur einem einzigen Beschichtungsschritt unterschiedliche Färbungen zu erzeugen.

Demgemäß wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Substraten, insbesondere Glassubstraten, mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen bereitgestellt, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die

- (A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente; und
- (B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metalllegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente;

enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet (verdichtet).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Farbbildung durch Metall(verbindungs)kolloide bzw. Metalllegierungskolloide in einer geeigneten Matrix. Die Kolloidbildung kann in Lösung oder bei der Verdichtung der Schichten mit Hilfe der im Falle von zu reduzierenden Metallverbindungen für die Kolloidbildung erforderlichen Reduktionsmitteln (die gegebenenfalls gleichzeitig als Komplexligenanden für die eingesetzten Metallverbindungen fungieren) bzw. durch geeignete Reaktionsführung erfolgen. Durch geeignete Wahl der gegebenenfalls eingesetzten Komplexbildner sowie durch die Reaktionsführung können die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der Kolloide in Lösung bzw. während der thermischen Härtung (Verdichtung) der Beschichtungen gesteuert werden.

DE 196 45 043 A 1

3

Als Matrix kommen glasartige (z. B. Borosilikat, Aluminosilikat, SiO_2 , Bleisilikat), teilkristalline oder kristalline (z. B. TiO_2 , ZrO_2 , ZnO) Materialien (Oxide) in Frage. Diese Matrix kann durch Verwendung einzelner partikulärer Solssysteme wie etwa SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 -Sole, aber auch durch Einsatz von Mischungen derartiger Solssysteme erzeugt werden. Als matrixbildende Elemente kommen sowohl solche in Frage, deren Oxide typische Glasbildner sind, wie z. B. Si, B, Al, Pb, Ge, Bi, Sb, As und P, als auch solche, die bevorzugt teilkristalline oder kristalline Oxide bilden, wie z. B. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Al, Zn, Sn und Ce. Als kolloidale Metalloxide werden Oxide von Elementen der 4. bis 6. Nebengruppe, insbesondere Ti, Zr, Nb und Ta, sowie Oxide von Al, B, Sn, Zn und Ce bevorzugt. Darüber hinaus kann eine Modifizierung der Matrix durch Zusatz von Salzen wie z. B. solchen von Pb, Ce, Zn und Alkali- und Erdalkalimetallen (insbesondere Na, K, Mg und Ca), z. B. der Acetate, Nitrate oder Hydroxide dieser Metalle, erfolgen. So ist es zum Beispiel möglich, die Brechzahl einer silikatischen Matrix durch Einbau von PbO so zu variieren, daß sie an die Brechzahl des Substrates angepaßt werden kann. Darüber hinaus führt die Variation des Brechungsindex der Matrix zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden der Metallkolloide und damit zu einer Verschiebung des Farbortes. Im Falle hochbrechender Matrices (z. B. TiO_2 , ZrO_2) kann die Brechzahl und somit der Farbort insbesondere durch gezielten Einbau von Alkalimetallionen variiert werden.

Beispiele für die Komponenten (A) der Beschichtungszusammensetzung sind reaktive Kieselsole, Wasserglaslösungen, partikuläre Systeme der Oxide von Ti, Zr, Nb, Ta, Al, Ce und Sn sowie (wäßrige) Lösungen von Metallsalzen wie beispielsweise Salzen von Pb, Zn und Bi (wie auch der Alkali- und Erdalkalimetalle). Geeignete Salze sind z. B. die Formiate, Acetate, Tartrate, Citrate, Carbonate, Halogenide, Nitrate und Hydroxide. As, Sb, P und B können auch in Form von wasserlöslichen Arsenaten, Antimonaten, Phosphaten oder Boraten eingesetzt werden.

Als farbgebende Komponente (B) der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung eignen sich insbesondere Kolloide von Au, Ag, Cu, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru und Mischungen derselben sowie entsprechende Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide Au, Ag und Cu sind als Metalle besonders bevorzugt. Diese Kolloide haben in der Regel einen Partikeldurchmesser von 1 bis 50 nm, insbesondere 5 bis 20 nm. Werden Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden, verwendet, werden diese in der Regel in komplexierter Form eingesetzt, wobei beispielsweise die unten beschriebenen Komplexbildner verwendet werden können. Die Menge an eingesetzter farbgebender Komponente ist abhängig von der gewünschten Farbintensität der Beschichtungen. Üblicherweise liegen die Metalle der Komponente (B) in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Atom-%, bezogen auf die Summe der Elementatome der Komponente (A) und der Metallatome der Komponente (B), vor.

Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Halogenidionen (insbesondere Chloridionen) bzw. die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren, Monoamine, Di-, Tri-, Tetra- und höhere Polyamine (beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO), Triäthylentetramin, Diethylentriamin und Ethylendiamin), Thioverbindungen, Thiocyanoverbindungen, Zucker (z. B. Pentosen und Hexosen wie beispielsweise Glucose), β -Dicarbonylverbindungen wie beispielsweise Diketone (z. B. Acetylaceton) und Ketoester (z. B. Allylacetacetat und Ethylacetacetat), Etheralkohole, Polyole (auch polymere wie z. B. Polyalkylenglykole),

4

Kronenether und Phosphorverbindungen. Diese Komplexbildner können zumindest teilweise auch als Reduktionsmittel für die Metallverbindung eingesetzt werden. Bei Verwendung eines Komplexbildners beträgt das Verhältnis von Metallatomen zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen vorzugsweise 1 : 0,1 bis 1 : 500, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 200.

Weitere fakultative Komponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung sind insbesondere Säuren bzw. Basen (z. B. Ameisensäuren, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, Ammoniak), die gegebenenfalls insbesondere zur Stabilisierung der für die matrixbildende Komponente eingesetzten Ausgangsmaterialien verwendet werden, und organische oder anorganische Bindemittel wie z. B. Alkylhydroxycellulosen, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykole und Wasserglaslösungen. Als weitere fakultative Zusätze sind leicht flüchtige organische Lösungsmittel wie z. B. Ether oder Alkohole in geringen Mengen (beispielsweise bis zu 10 Vol.-%, bezogen auf Wasser plus organisches Lösungsmittel) zu nennen. Ganz allgemein bedeutet der oben verwendete Ausdruck "vorwiegend wäßriges Medium", daß das Medium mindestens 70, vorzugsweise mindestens 80 und insbesondere mindestens 90 Vol.-% Wasser umfaßt. Besonders bevorzugt wird ein Medium, das ausschließlich oder nahezu ausschließlich aus Wasser besteht.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise Glassubstrate. Es können aber auch Substrate aus anderen Materialien, z. B. Metall und Keramiken, erfindungsgemäß beschichtet werden. Insbesondere im Falle von von Glas verschiedenen Substratmaterialien kann eine Vorbehandlung des Materials zwecks Verbesserung der Haftung der Beschichtung darauf von Vorteil sein.

Die Beschichtungslösung bzw. eine Mischung zweier Beschichtungslösungen mit unterschiedlichen farbgebenden Komponenten (und gegebenenfalls auch unterschiedlichen matrixbildenden Komponenten) kann, nachdem gegebenenfalls die gewünschte Viskosität durch Zugabe oder Entfernen von Lösungsmittel (Wasser) eingestellt wurde, nach den üblichen (Naß-)Beschichtungsverfahren (z. B. Sprühen, Tauchen, Aufstreichen) auf das Substrat, z. B. einen Lampenkolben, aufgebracht werden. Zur Anpassung der Benetzungseigenschaften des Beschichtungsmaterials an das Substrat können gegebenenfalls die oben erwähnten organischen oder anorganischen Bindemittel und/oder leicht flüchtigen organischen Zusätze in geringen Mengen zugefügt werden.

Materialien für Glassubstrate sind z. B. Borosilikatglas oder Kieselglas. Diese Substrate können die unterschiedlichsten Geometrien aufweisen, wenngleich sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders für die Beschichtung von (Halogen)lampenkolben und Gasentladungslampen eignet.

Nach erfolgter Beschichtung werden die Substrate im allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (beispielsweise bei bis zu 100°C) getrocknet. Daran schließt sich eine thermische Härtung (Verdichtung) der aufgetragten Beschichtungen bei Temperaturen an, die üblicherweise von 450°C bis kurz unter den Erweichungspunkt des Substratmaterials (bei Glas in der Regel bis zu 900°C) reichen. Die Verdichtung kann z. B. in einem Ofen (Tunnelofen), mit der Brennerflamme, durch IR-Strahlung oder ähnliche geeignete Wärmezuführungstechniken erfolgen.

Die erfindungsgemäß verwendete Beschichtungszusammensetzung kann thermisch zu rißfreien, transparenten, homogenen Beschichtungen verdichtet werden. Die eingebrachten farbgebenden Komponenten können im Falle von

DE 196 45 043 A 1

5

zu Metallkolloiden reduzierbaren Verbindungen als Komponente (B) z. B. durch der Beschichtungszusammensetzung einverleibte Reduktionsmittel (aber z. B. auch durch eine reduzierende Gasatmosphäre während der thermischen Behandlung) reduziert werden, behalten ihre Funktion (Lichtabsorption) bei und ergeben intensiv gefärbte Schichten. Die Verdichtung bei hoher Temperatur (z. B. 450 bis 900°C) erlaubt die Herstellung von Beschichtungen mit hohem Glanz und hoher thermischer, mechanischer, chemischer und UV-Stabilität auf Substraten. Außerdem sind die Färbungen derselben unabhängig von der Zusammensetzung des Substrats (z. B. Borosilikat, Kieselglas, usw.).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Herstellung einer blauen Lampenbeschichtung (I)

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 saurer, wäßriger Lösung werden 1,024 g Gold(III)chlorid ($\text{AuCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) gelöst. Nach 15minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden Substrate (Lampenkolben) mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 900°C für 60 Minuten. Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren intensiv blau gefärbte Schichten.

Herstellung einer blauen Lampenbeschichtung (II)

In 20 g eine kolloidalen ZrO_2 -Lösung (ZrO_2 -Ac, The PQ-Corporation, Nyacol Products Inc.) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% ZrO_2 in essigsaurer, wäßriger Lösung werden 1,278 g Tetrachlorgoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) gelöst. Nach 15minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 900°C für 60 Minuten. Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren intensiv blau gefärbte Schichten.

Beispiel 2

Herstellung einer rotvioletten Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 saurer, wäßriger Lösung werden 0,442 g Silbernitrat (AgNO_3) gelöst. Nach 15minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Formiergas (92 Vol.-% N_2 , 8 Vol.-% H_2). Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren intensiv rotviolett gefärbte Schichten.

Beispiel 3

Herstellung einer gelben Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 saurer, wäßriger Lösung werden 0,442 g Silbernitrat gelöst.

Nach 15minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate

6

mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Luft. Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren gelb gefärbte Schichten.

Beispiel 4

Herstellung einer grünen Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 saurer, wäßriger Lösung werden nacheinander 0,628 g Kupfernitrat ($\text{Cu(NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) und 0,468 g Glucose gelöst. Nach 15minütigem Rühren bei 50°C und nachfolgenden Abkühlen auf Raumtemperatur ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Formiergas. Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren intensiv grün gefärbte Schichten.

Beispiel 5

Herstellung einer roten Lampenbeschichtung

In 12 g einer kolloidalen SiO_2 -Lösung (VP-AC 4038, Bayer) mit einem Gehalt von 30 Gew.-% SiO_2 in ammoniakalischer, wäßriger Lösung werden nacheinander 2,4 g N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan und 2 g Blei(II)acetat ($\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2$) gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine Lösung von 1,4 g Gold(III)chlorid in 3 ml Wasser, welches zusätzlich mit 1 ml Diethylenetriamin versetzt wurde. Nach 15 min Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten wird bei 600°C für 60 min durchgeführt. Die Heizrate beträgt 60–100 K/h. Es resultieren intensiv rot gefärbte Schichten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die

(A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente;

(B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente

enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Element für die Komponente (A) aus Si, B, Al, Pb, Ge, Bi, Sb, As, P, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, Nb, Ta, Al, Zn, Sn, Ce und beliebigen Mischungen dieser Elemente ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,

DE 196 45 043 A 1

7

zeichnet, daß das Element für die Komponente (A) mindestens eines von Si, Ti und Zr umfaßt.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) zusätzlich mindestens eine Verbindung eines matrixmodifizierenden Elements enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das matrixmodifizierende Element aus Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählt ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest vorwiegend wäßrige Medium von Komponente (A) mindestens 70 und insbesondere mindestens 90 Vol.-% Wasser umfaßt.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall für die Komponente (B) aus Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist.

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der Komponente (B) in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Atom-%, bezogen auf die Summe der Elementatome der Komponente (A) und der Metallatome der Komponente (B), vorliegen.

9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen für die Komponente (B) zumindest teilweise in komplexierter Form vorliegen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Metallatome zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen 1 : 0,1 bis 1 : 500 beträgt.

11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung weiter mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Säuren bzw. Basen, Reduktionsmittel für die Metallverbindung von Komponente (B), anorganischen und organischen Bindemittel und organischen Lösungsmittel enthält.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Glassubstrat handelt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Glassubstrat aus Lampenkolben, Halogenlampen, Gasentladungsröhren und Vorsatzfiltern ausgewählt ist.

14. Mit einer Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtung versehene Substrate, insbesondere Glassubstrate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung von Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt:

(A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente;

(B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente.

16. Verwendung einer wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definierten Beschichtungszusammensetzung zur Her-

8

stellung Hochtemperatur- und UV-beständiger, transparenter, farbiger Beschichtungen auf Substraten, vorzugsweise Glassubstraten, die während ihres Gebrauchs hohen Temperaturen ausgesetzt werden, insbesondere auf Lampenkolben und Gasentladungsröhren.

- Leerseite -

THIS PAGE LEFT BLANK